

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-172467
 (43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.CI. C23F 1/16
 H01L 21/308
 H05K 3/06

(21)Application number : 09-356371 (71)Applicant : EBARA DENSAN LTD
 (22)Date of filing : 10.12.1997 (72)Inventor : MORIKAWA YOSHIHIKO
 YAMAZAKI NOBUHIRO
 SENBIKI KAZUNORI

(54) ETCHING SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an etching soln. free from the drastical reduction of the etching rate caused by the intrusion of chlorine and small in the change of the etching rate caused by the concn. of chlorine by incorporating it with a main agent having a peroxide or a derivative thereof and an acid selected from an oxoacid group or a derivative thereof and a rate stabilizer having a halogenated carboxylic acid.

SOLUTION: This etching soln. contains a main agent having a peroxide selected from a peroxide group or a derivative thereof and an acid selected from an oxoacid group expressed by the formula $XOm(OH)n$ or $Hn XO(m+n)$, or a derivative thereof and a rate stabilizer having a halogenated carboxylic acid. In the formulae, X denotes the center atoms of X, P, N or the like, (m) is ≥ 0 , and (n) is an integer of ≥ 1 . By this etching soln., the control of the etching rate can easily be executed, the uniform etching of copper is made possible, and the production of thin copper foil can also be executed. Particularly, as the rate stabilizer, the one contg. a heterocyclic compd. contg. nitrogen in a constituting ring and also having an amino group is effective.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3094392

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172467

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51) Int.Cl.⁶
 C 23 F 1/16
 H 01 L 21/308
 H 05 K 3/06

識別記号

F I
 C 23 F 1/16
 H 01 L 21/308
 H 05 K 3/06

F
N

審査請求 有 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-356371

(22)出願日 平成9年(1997)12月10日

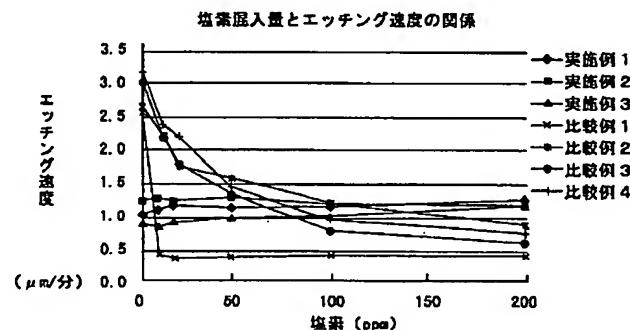
(71)出願人 000140111
 株式会社荏原電産
 東京都大田区羽田旭町11番1号
 (72)発明者 森川 佳彦
 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目1番1号 株式会社荏原電産内
 (72)発明者 山崎 宜広
 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目1番1号 株式会社荏原電産内
 (72)発明者 千疋 一則
 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目1番1号 株式会社荏原電産内
 (74)代理人 弁理士 藤井 紘一 (外1名)

(54)【発明の名称】エッティング液

(57)【要約】

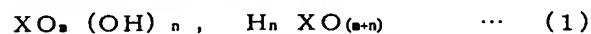
【課題】 塩素の混入によりエッティング速度が大きく低下することが無く、また、混入した塩素の濃度や過剰の過酸化水素の濃度でエッティング速度が大きく変動するとの無いエッティング液を提供する。

【解決手段】 主剤として硫酸等のオキソ酸と過酸化水素を用いるエッティング液であって、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸あるいはトリクロロ酢酸等から選ばれた少なくとも1種のハロゲン化カルボン酸と、アミノピリジン、アミノピリミジン、アミノトリアジンあるいはアミノトリアゾールから選ばれた少なくとも1種の構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環状化合物とを添加した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化物群から選ばれた過酸化物若しくはその誘導体、および、下記の式(1)で表されるオキソ酸群から選ばれた酸若しくはその誘導体を有する主剤と、
ハロゲン化カルボン酸を有する速度安定剤と、を含むことを特徴とするエッティング液。



ただし、XはS, P, N等の中心原子、

Oは酸素、Hは水素、

mは0以上、nは1以上の整数である。

【請求項2】 前記速度安定剤が構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物を含有する請求項1に記載のエッティング液。

【請求項3】 前記ハロゲン化カルボン酸がモノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸またはトリクロロ酢酸から選ばれた少なくとも1種からなる請求項1または請求項2に記載のエッティング液。

【請求項4】 前記複素環式化合物がアミノピリジン、アミノピリミジン、アミノトリアジンあるいはアミノトリアゾールから選ばれた少なくとも1種からなる請求項2または請求項3に記載のエッティング液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、プリント配線基板の製造工程における銅表面処理、圧延銅箔製造工程における銅表面処理、半導体パッケージ製造工程における基板製造や銅表面処理に際してのエッティングに用いるエッティング液、詳しくは、混入塩素による悪影響を排除したエッティング液に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、過酸化水素／オキソ酸系のエッティング液は、塩素の混入に対してきわめて影響を受けやすく、ほんの僅かの塩素の混入でもエッティング速度の低下をもたらす。このため、塩素の混入によるエッティング速度の低下を防止するエッティング速度安定剤が種々検討され、この種のエッティング速度安定剤として1, 4-ブタジオール、テトラヒドロフランあるいはテトラヒドロピラン等が知られる。このエッティング速度安定剤が添加されたエッティング液は、塩素の混入によるエッティング速度の低下を避けることができないが、塩素の混入によるエッティング速度の低下をある程度補償でき、プリント配線基板の製造に際してのソフトエッティングや、メッキ治具に析出した銅の溶解除去等の用途に用いられている。

【0003】 ところで、近年のプリント配線基板は軽薄短小化が進み、これに対応するため薄銅箔が求められている。そして、このような薄銅箔の製造には、上述したエッティング速度安定剤が添加されたエッティング液を用い、広く流通する18μm厚の銅箔を9μm厚あるいは

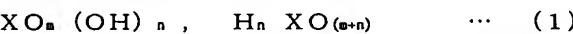
5μm厚に均一にエッティングする技術等が検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した18μm厚の銅箔をして9μm厚あるいは5μm厚の製造するには、エッティング速度の厳密な管理が不可欠であり、前述のエッティング速度安定剤が添加されたエッティング液は塩素の混入によりエッティング速度が変動し、前述のエッティング液を用いるには塩素の混入を0あるいは一定量にする等の厳密な管理が求められ、実用上極めて困難である。この発明は、上記事情に鑑みなされたもので、塩素の混入によりエッティング速度が大きく低下することが無く、また、塩素濃度によるエッティング速度の変動も少ないエッティング液を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、この発明にかかるエッティング液は、過酸化物群から選ばれた過酸化物若しくはその誘導体、および、下記の式(1)で表されるオキソ酸群から選ばれた酸若しくはその誘導体を有する主剤と、ハロゲン化カルボン酸を有する速度安定剤と、を含む。



ただし、XはS, P, N等の中心原子、Oは酸素、Hは水素、mは0以上、nは1以上の整数である。

【0006】 そして、この発明にかかるエッティング液は、前記速度安定剤が構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物を含む態様(請求項2)に、また、前記ハロゲン化カルボン酸としてモノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸またはトリクロロ酢酸から選ばれた少なくとも1種を用いる態様(請求項3)に、さらに、前記複素環式化合物としてアミノピリジン、アミノピリミジン、アミノトリアジンあるいはアミノトリアゾールから選ばれた少なくとも1種を用いる態様(請求項4)に構成することができる。

【0007】 主剤は、過酸化物、過酸化物の誘導体、オキソ酸、オキソ酸の誘導体の1種または複数種を含む。過酸化物(誘導体)は、過酸化水素(H₂O₂)あるいはペルオキソ酸塩等で代表され、特に、過酸化水素またはペルオキソ(一)酸(塩)が適する。具体的な例を挙げれば、ペルオキソ(一)酸としては、ペルオキソ(一)硫酸(H₂SO₅)、ペルオキソクロム酸(H₃CrO₈)、ペルオキソ硝酸(HNO₄)、ペルオキソホウ酸(HBO₃、HBO₄、HBO₅)、ペルオキソ(一)リン酸(H₃PO₅)等が挙げられ、また、ペルオキソ酸塩としては、K₂SO₅、KHSO₅、NaCrO₈、KNO₄、NaBO₃、NaBO₄、NaBO₅、Na₃PO₅等が挙げられる。

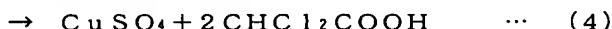
【0008】 オキソ酸(誘導体)は、前記式(1)中のm値が2以上、若しくは、(m+n)値が4以上であつて、硫酸(H₂SO₄)で代表されるが、その他、硝

酸、ほう酸、過塩素酸や塩素酸、その他、イセチオニ酸 ($\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)、フェノールスルфон酸 ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)、メタンスルfony酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)、ニトロベンゼンスルfony酸 ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)、スルファミン酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)、スルファン酸 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) が用いられる。

【0009】また、このエッティング液には他の各種の安定剤(助剤)が必要に応じて添加される。この安定剤としては、過酸化水素(過酸化物)の安定を目的としたもの、また、銅表面の粗面化を目的としたもの等が例示される。前者の安定剤は、アルカンスルfony酸群、アル



【0011】この発明のエッティング液は、ハロゲン化カルボン酸と、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物とを含む安定剤が配合され、ハロゲン化カルボン酸が塩素より優先的に銅表面と結合して反応を律速し(律速反応)、また、複素環式化合物がエッティング速度を高める。このため、塩素の混入によってエッティング速度が大きく低下することもなく、また、塩素濃度が変動しても、過剰の過酸化水素が存在してもエッチ



【0013】

【実施の形態】以下、この発明の実施の形態を説明する。この実施の形態においては、過酸化水素とオキソ酸からなる主剤に、安定剤としてハロゲン化カルボン酸と、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物助剤とを添加してエッティング液を構成する。

【0014】主剤は、オキソ酸として硫酸若しくはイセチオニ酸等を、過酸化物として過酸化水素若しくはペルオキソ硫酸カリウム等を用いる。オキソ酸は、硫酸を用いた場合は $40 \sim 300\text{ g/L}$ (望ましくは、 $65 \sim 200\text{ g/L}$) の濃度に、イセチオニ酸を用いた場合は $60 \sim 300\text{ g/L}$ (望ましくは、 $100 \sim 250\text{ g/L}$) の濃度に調製し、また、過酸化物は、過酸化水素を用いた場合は $20 \sim 200\text{ g/L}$ (望ましくは、 $40 \sim 80\text{ g/L}$) の濃度に、ペルオキソ硫酸カリウムを用いた場合は $60 \sim 300\text{ g/L}$ (望ましくは、 $120 \sim 250\text{ g/L}$) の濃度に調製する。

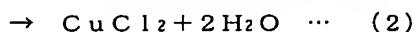
【0015】ハロゲン化カルボン酸は、モノクロロ酢酸やジクロロ酢酸等が用いられ、 $1\text{ g/L} \sim 50\text{ g/L}$ 程度の濃度に調整する。また、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物助剤は、アミノトリアゾール等が用いられ、 $0.1\text{ g/L} \sim 5.0\text{ g/L}$ 程度の濃度に調整する。

【0016】この実施の形態にかかるエッティング液は、塩素が混入した場合でもエッティング速度が著しく低下することはなく、また、液中の塩素濃度が変化した場合で

カノールスルfony酸群ヒドロキシ酸群から選ばれた少なくとも1つの酸若しくはその塩類、あるいは、これにベンゼン環を構造中に含む複素環式化合物をさらに添加したもの等が用いられる。後者の助剤は、アゾールとハロゲン化物を配合したもの等が例示される。

【0010】

【作用】一般に、過酸化水素(過酸化物)／オキソ酸系のエッティング液は、塩素が混入すると、下記の式(2)に示すように、塩素と銅表面が反応し、銅表面に難溶解性の塩化第1銅が形成され、この塩化第1銅がエッティングを阻害すると考えられる。



シング速度が大きく変動しない。

【0012】すなわち、この発明のエッティング液の律速反応の一例を挙げれば、下記の式(3)に示す反応を律速段階としてハロゲン化カルボン酸銅が生成され、このハロゲン化カルボン酸銅が式(4)により硫酸銅と遊離ハロゲン化カルボン酸となり、遊離ハロゲン化カルボン酸が再び式(2)の反応に循環されるものと考えられる。

20

30

もエッティング速度は大きく変動することはない。すなわち、後の実施例でも述べるが、塩素が混入した場合でも、エッティング速度は塩素濃度が0の場合に対して減少側に最大7%程度、増大側に最大30%程度の変化を生じるにすぎず、前述した $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の薄銅箔等の製造にも支障無く用いることができる。

【0017】

【実施例】次に、この発明の実施例を説明する。表1から表3に示す組成の実施例1, 2, 3のエッティング液と、表4から表7に示す組成の比較例1, 2, 3, 4のエッティング液を作製し、これらエッティング液の塩素濃度を $0, 10, 20, 50, 100, 200\text{ ppm}$ に変化させ、各塩素濃度のエッティング液により液温 30°C で銅張り板をエッティングし、エッティング前後の銅張り板の重量差でエッティング速度を求めた。

40

【0018】

【表1】

実施例1

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
モノクロロ酢酸	10 g/L

【表2】

50

実施例2

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	14 g/L

【表3】

実施例3

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
トリクロロ酢酸	17 g/L

【0019】

【表4】

比較例1

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L

【表5】

比較例2

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
1, 4-ブタンジオール	20 g/L

【表6】

比較例3

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
テトラヒドロフラン	12 g/L

【表7】

比較例4

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
テトラヒドロビラン	10 g/L

【0020】実施例1～3および比較例1～4のエッティング液の塩素混入量とエッティング速度との関係は表8に示すとおりである。図1のグラフにも示すように、比較例1～4はいずれも塩素の混入によりエッティング速度が大きく低下したが、実施例1, 2はエッティング速度の変化もごく僅かであり、この変化もエッティング速度を増大させるものであり、また、実施例3はエッティング速度が低下したものの低下幅が少なく、実施例1～3が塩素混入でエッティング速度の大きな減少を生じないことが実証された。

【0021】

【表8】

塩素混入量とエッティング速度との関係

塩素(ppm)	エッティング速度(μm/分)					
	0	10	20	50	100	200
実施例1	1. 06	1. 09	1. 15	1. 15	1. 26	1. 30
実施例2	1. 24	1. 26	1. 21	1. 27	1. 23	1. 21
実施例3	0. 90	0. 83	0. 93	1. 00	1. 04	1. 20
比較例1	2. 60	0. 45	0. 35	0. 37	0. 41	0. 42
比較例2	2. 68	2. 24	1. 86	1. 58	1. 25	0. 83
比較例3	2. 99	2. 18	1. 88	1. 29	0. 83	0. 63
比較例4	3. 11	2. 34	2. 13	1. 44	0. 96	0. 75

【0022】次に、エッティング速度の変化を対照すると、実施例1～3および比較例1～4の塩素濃度に対するエッティング速度の変化は表9の通りである。すなわち、図2のグラフにも示すように、比較例1～4はいずれの塩素濃度においてもエッティング速度が大きく減少し、かつ、塩素濃度の変化に伴うエッティング速度の変化

も大きい。しかし、実施例1～3は、一部を除いていずれもエッティング速度が増大し、かつ、塩素濃度の変化に伴うエッティング速度の変化も小さい。

【0023】

【表9】

塩素混入量とエッティング速度変化との関係（塩素が0ppm時との比較）

塩素(ppm)	エッティング速度変化率(%)					
	0	10	20	50	100	200
実施例1	100.0	102.8	108.5	108.5	118.9	122.6
実施例2	100.0	101.6	97.6	102.4	99.2	97.6
実施例3	100.0	92.2	103.3	111.1	115.6	133.3
比較例1	100.0	17.3	13.5	14.2	15.8	16.2
比較例2	100.0	83.6	69.4	59.0	46.6	31.0
比較例3	100.0	72.9	62.9	43.1	27.8	21.1
比較例4	100.0	75.2	68.5	46.3	30.9	24.1

【0024】また、過酸化水素濃度を変化させて表1 0, 11, 12に示す組成の実施例4, 5, 6のエッティング液を作成し、これらエッティング液を塩素濃度を0として液温30°Cにて銅張り板をエッティングし、エッティング前後の銅張り板の重量差によりエッティング速度を求めた。

【0025】

【表10】

実施例4

硫酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

【表11】

実施例5

硫酸	140 g/L
過酸化水素	60 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

【表12】
実施例6

硫酸	140 g/L
過酸化水素	80 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

20

【0026】実施例4, 5, 6のエッティング液のエッティング速度は表13に示す通りであり、図3からも明らかのように、過酸化水素が一定濃度以上（過剰）であれば、過酸化水素の濃度が変動してもエッティング速度も変動しない。

【0027】

【表13】

30

【0026】実施例4, 5, 6のエッティング液のエッティング速度は表13に示す通りであり、図3からも明らかのように、過酸化水素が一定濃度以上（過剰）であれば、過酸化水素の濃度が変動してもエッティング速度も変動しない。

【0027】

【表13】

【表11】

実施例5

硫酸	140 g/L
過酸化水素	60 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

過酸化水素濃度とエッティング速度との関係

	過酸化水素濃度(g/L)	エッティング速度(μm/分)
実施例4	40	1.24
実施例5	60	1.28
実施例6	80	1.22

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、この発明のエッティング液によれば、過酸化物および/またはオキソ酸を有する主剤にハロゲン化カルボン酸を添加したため、塩素混入や過酸化水素等の濃度によりエッティング速度が大きく変動することが無く、エッティング速度の管理が容易に行え、銅の均一エッティングが可能で薄銅箔の製造も行える。特に、この発明のエッティング液は、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物を含有させ

ることで、塩素の混入等でエッティング速度が大幅に低下することも防止できる。

【図面の簡単な説明】

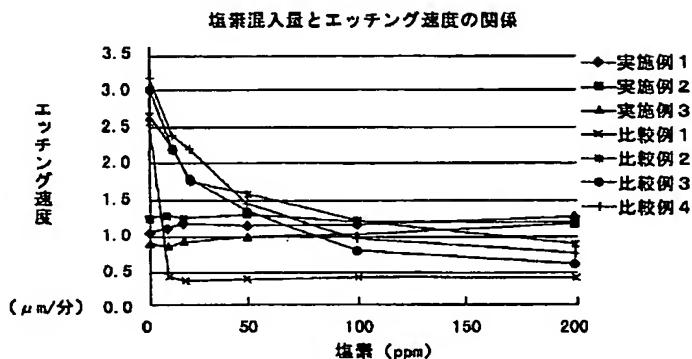
【図1】この発明の実施例と比較例のエッティング液における塩素混入量に対するエッティング速度の関係を示すグラフである。

【図2】この発明の実施例と比較例のエッティング液における塩素混入量に対するエッティング速度変化率の関係を示すグラフである。

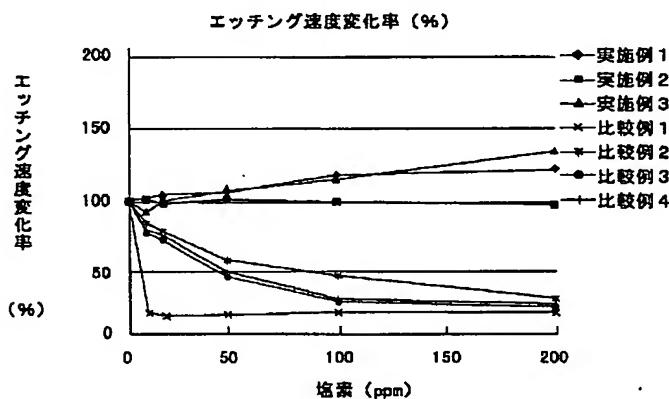
50

【図3】この発明の実施例のエッティングにおける過酸化水素水の濃度とエッティング速度との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

